Über die Einwirkung

von

Phosphenylchlorid auf Piperidin, Tetrahydrochinolin und Chinon.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Schlüter

aus

Melle.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Während die Darstellungsarten der tertiären Phosphine der Fettreihe schon seit längerer Zeit bekannt sind, wurden diejenigen der tertiären Phosphine mit rein aromatischen Radikalen erst später von A. Michaelis aufgefunden. Es sind solche Verbindungen sowohl mit gleichen, als gemischten Radikalen in grosser Anzahl dargestellt worden.

Zu denen mit gleichen Radikalen gelangt man nach verschiedenen Methoden.

A. Michaelis und Gleichmann[1] stellen das Triphenylphosphin durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol dar:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = (C_6H_5)_3P + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Später wurde von Michaelis und Reese[2] das Triphenylphosphin nach einer anderen, der eben angeführten ähnlichen Methode gewonnen, indem sie drei

[1]) Ber. XV, 2876.
[2]) Ber. XV, 1610.

Moleküle des bromierten Kohlenwasserstoffs und ein Molekül Phosphortrichlorid in Gegenwart von Natrium auf einander einwirken liessen:

$$3\,C_6H_5Br + PCl_3 + 6\,Na =$$
$$(C_6H_5)_3P + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Diese Synthese ist ähnlich der Fittig'schen, die durch Behandeln eines Gemisches von bromierten Kohlenwasserstoffen mit Natrium in ätherischer Lösung die Alkylgruppe in das Benzol einführt und zur Darstellung höherer Homologe des Benzols dient.

Als Repräsentant eines tertiären Phosphins mit gemischten Radikalen sei das p-Diphenyltolylphosphin $(C_6H_5)_2.P.C_6H_4.CH_3$ erwähnt.

Dörken[1] stellte dasselbe dar durch zwölfstündiges Kochen unter Druck von einer ätherischen Lösung von Diphenylphosphorchlorür und p-Bromtoluol mit Natrium in mit CO_2 gefüllten Gefässen:

$$(C_6H_5)_2PCl + C_6H_4CH_3Br + 2\,Na =$$
$$(C_6H_5)_2PC_6H_4CH_3 + NaCl + NaBr.$$

In neuerer Zeit sind auch Phosphine dargestellt worden, bei denen das kohlenstoffhaltige Radikal durch Stickstoff mit dem Phosphor verbunden ist. Um für diese Phosphine einen einheitlichen Namen einzuführen, nannte A. Michaelis sie N-Phosphine, im Gegensatz zu den oben angeführten wahren Phosphinen, bei denen der Kohlenstoff direkt an den Phosphor gebunden ist.

A. Michaelis und K. Luxembourg[2] stellten das Tripiperidin-N-Phosphin dar, indem sie unter

[1]) Ber. XXI, 1511.
[2]) Ber. XIV, 95.

Kühlung zu 1 Molekül in absolutem Äther gelöstes Phosphortrichlorid 6 Moleküle ebenfalls in Äther gelöstes Piperidin hinzufliessen liessen. Es trat eine anfangs lebhafte, allmählich schwächer werdende Reaktion ein, die nach folgender Gleichung verlief:

$$6\,C_5H_{10}NH + PCl_3 = (C_5H_{10}N)_3P + 3\,C_5H_{10}NH\,HCl.$$

Auf analoge Weise stellte Grossheim[1] durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Tetrahydrochinolin das Tritetrahydrochinolin-N-Phosphin dar.

Nach A. Michaelis kann man das Verhalten des Tripiperidin-N-Phosphins und anderer von ihm und seinen Schülern dargestellten N-Phosphine dahin zusammenfassen, dass ein N-Phosphin sich ganz wie ein wahres Phosphin verhält, indem es sich z. B. leicht mit Jodalkylen, mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff, vereinigt.

Da das Phenyldipiperidin-N-Phosphin und das Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin noch nicht dargestellt sind, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis die Herstellung derselben und untersuchte deren Derivate.

---

[1]) Ber. XXVIII, 2207.

Experimenteller Teil.

Phosphenyldipiperidid und seine Derivate.

Phosphenyldipiperidid.

$C_6H_5 . P : (N C_5 H_{10})_2$.

Vorversuche zeigten, dass Phosphenylchlorid auf Piperidin in unverdünnter Form zu heftig einwirkt. Es wurden deshalb 10 g (4 Mol.) Piperidin in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst und nach und nach eine ätherische Lösung von 5,3 g (1 Mol.) Phosphenylchlorid hinzugefügt. Die beiden Körper wirkten unter starker Wärmeentwicklung auf einander ein, indem die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines weissen Pulvers zu einem dicken Brei gerann. Der chemische Vorgang dürfte durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht sein:

$$4\,C_5H_{11}N + C_6H_5 . P : Cl_2 =$$
$$C_6H_5 . P : (N C_5 H_{10})_2 + 2\,C_5 H_{10} NH H Cl.$$

Nach zweistündigem Erwärmen des Kolbeninhalts am Rückflusskühler wurde das ausgeschiedene salzsaure Piperidin durch Filtration von der ätherischen Lösung getrennt und letztere der Krystallisation überlassen. Schon nach teilweiser Verdunstung schieden sich weisse Krystalle aus, welche bei vollständiger Verdunstung des Äthers zu grossen Krystalldrusen heranwuchsen.

Um das vorliegende Dipiperidid vollständig von dem anhaftenden Piperidin zu entfernen, wurde dasselbe so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres kein Piperidin mehr enthielt, getrocknet, in Äther gelöst und das ausgeschiedene Piperidin nochmals umkrystallisiert.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Phosphorbestimmung:

0,2970 g Substanz ergaben 0,1201 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 11,27 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2190 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 755,5 mm und einer Temperatur von 18° C. = 19,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,22 % N.

Verbrennung:

0,2223 g Substanz ergaben 0,1894 g H_2O und 0,5678 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 9,44 % H und 69,63 % C.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,23 %	11,27 %
N = 10,11 „	10,18 „
H = 9,05 „	9,44 „
C = 69,56 „	69,63 „

Das Phosphenyldipiperidid oder Phenyldipiperidin-N-Phosphin bildet weisse Krystallblätter, die bei 78° C. schmelzen und einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch besitzen. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, vollständig unlöslich in Wasser. Gegen Wasser ist es auch bei längerem Kochen vollkommen beständig. Um dies nachzuweisen, wurde ein Teil des-

selben am Rückflusskühler mit Wasser gekocht. Schon bevor das Wasser ins Kochen geriet, schmolzen die Krystalle zu öligen Tropfen, und nachdem das Kochen 3 Stunden lang fortgesetzt war, liess sich keine weitere Veränderung wahrnehmen. Nach dem Erkalten waren die Öltropfen wieder krystallinisch erstarrt und hatten nach dem Trocknen im Exsikkator genau denselben Schmelzpunkt, wie die angewandte Substanz, sodass man annehmen muss, dass keine Zersetzung stattgefunden hat.

In kalter verdünnter Salzsäure ist das N-Phosphin ebenfalls löslich, wurde aber nach dem Übersättigen mit Natronlauge nicht wieder ausgeschieden, ein Beweis, dass eine Zersetzung stattgefunden haben musste; nebenbei trat ein starker Geruch nach Piperidin auf. Es war also offenbar unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in Piperidin und phosphenylige Säure gespalten:

$$C_6H_5P(NC_5H_{10})_2 + 2\,H_2O + 2\,HCl =$$
$$C_6H_5PO_2H_2 + 2\,NHC_5H_{10}HCl.$$

Ebensowenig lässt sich auf trockenem Wege Salzsäure in das Phenyldipiperidin-N-Phosphin einführen. Zur Feststellung dieser Thatsache wurde das Piperidid in wasserfreiem Petroläther gelöst und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Es schieden sich lange weisse Nadeln aus, deren qualitative Analyse die Abwesenheit von Phosphor konstatierte. Die nähere Untersuchung ergab, dass sich salzsaures Piperidin gebildet hatte. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_6H_5P(NC_5H_{10})_2 + 4\,HCl =$$
$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Einwirkung von Chlor auf Phenyldipiperidin-N-Phosphin.

Um zu dem Phenyldipiperidinphosphinchlorid

$$C_6H_5 . P \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Cl_2 \\ (NC_5H_{10})_2 \end{matrix}$$

zu gelangen, wurde das Phosphenyldipiperidid in wasserfreiem Petroläther gelöst und in diese Lösung getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Es trat anfangs ein weisser grossflockiger Niederschlag auf, welcher bei weiterem Einleiten grobpulverig wurde und sich schwach gelb färbte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wasserfreiem Petroläther ausgewaschen und auf Thonscherben gebracht, wo er trotz schnellen Operierens feucht wurde, unter Bildung von Salzsäuregas. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von Phosphor und Chlor, so dass man annehmen muss, dass sich das Chlorid gebildet hatte, welches sich aber durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht zersetzte in Salzsäure und Phenyldipiperidinphosphinoxyd.

Der Vorgang kann durch nachstehende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:

$$C_6H_5 . P \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Cl_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown (NC_5H_{10})_2 + H_2O \end{matrix}$$

$$= C_6H_5 . P \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown (NC_5H_{10})_2 + 2\,HCl. \end{matrix}$$

Um das vorliegende Oxyd rein zu erhalten, wurde es wiederholt mit Wasser ausgewaschen, alsdann mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Verdunsten der Lösung wurden weisse

Krystalle erhalten, welche chlorfrei waren und dieselben physikalischen Eigenschaften zeigten, wie das im folgenden Abschnitt beschriebene, aus dem Phosphenyloxychlorid dargestellte Oxyd. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 68° C.

Phenyldipiperidin-N-Phosphinoxyd.

$$C_6H_5.P\begin{matrix}O\\(NC_5H_{10})_2.\end{matrix}$$

5 g (4 Mol.) Piperidin wurden mit 2,88 g (1 Mol.) Phosphenyloxychlorid, beides in ätherischer Lösung, zusammengebracht. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, indem sich unter Ausscheidung des salzsauren Piperidins der Äther erwärmte. Durch Filtration wurde das salzsaure Piperidin von der ätherischen Lösung getrennt, wobei nach dem Verdunsten des Äthers eine dickflüssige Masse hinterblieb, welche stark nach Piperidin roch. Um das vorhandene Piperidin gänzlich zu entfernen, wurde der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgewaschen, in einen Scheidetrichter gegeben und mit Äther ausgeschüttelt, wobei sämtlicher Rückstand in Lösung ging. Nach möglichster Entfernung des Wassers wurde die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und am folgenden Tage filtriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weisse krystallinische Masse, welche auf Thonscherben getrocknet wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Stickstoffbestimmung:

0,1573 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 757 mm und einer Temperatur von 16° C. = 13,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,74 % N.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2412 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 749 mm und einer Temperatur von 15° C. = 20,3 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,70 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 9,59 %	9,74 %	9,70 %.

Das Phenyldipiperidinphosphinoxyd bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 68° C. schmilzt und sehr hygroskopisch ist. Es ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. In konzentrierter Salzsäure ist es schon in der Kälte trübe löslich, wird jedoch aus derselben bei dem Übersättigen von Natronlauge nicht wieder ausgeschieden. Es tritt hierbei ein starker Geruch nach Piperidin auf, ein Beweis, dass sich das Oxyd unter Bildung von Phenylphosphinsäure und Piperidin zersetzt hat.

In verdünnter alkoholischer Lösung bildet es mit Platinchlorid kein schwerlösliches Doppelsalz.

Phenyldipiperidin-N-Phosphinsulfid.

$$C_6H_5.P\begin{matrix}S\\(NC_5H_{10})_2.\end{matrix}$$

0,23 g (1 Mol.) Schwefel wurden in ca. 10 ccm Benzol gelöst und dieser Lösung 2 g (1 Mol.) Phosphenyldipiperidid hinzugefügt. Es entstand eine klare Lösung, welche auf dem Wasserbade 4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt wurde. Nach dem Eindampfen hinterblieben weiss und gelb gefärbte Krystalle, welche sich im Äther unter Zurücklassung des Schwefels lösten. Nach Verdunstung des Äthers wurden weisse Krystalle erhalten, welche, durch die Lupe betrachtet, noch freien Schwefel enthielten. Der Schmelzpunkt der vorliegenden Substanz stimmte mit dem des Phosphenyldipiperidids überein, sodass in diesem Falle der Schwefel nicht eingewirkt hatte. Nach diesem missglückten Versuche wurden feingepulverter Schwefel und Phosphenyldipiperidid im Reagensrohre im Ölbade auf 110° C. ca. 4 Stunden lang erhitzt, wodurch man auch in diesem Falle zu keinem Resultate gelangte. Das Erhitzen wurde deshalb 6 Stunden lang fortgesetzt bei einer Temperatur von 130° C. Nach dem Erkalten wurde die zurückgebliebene Krystallmasse in Äther gelöst und nach der teilweisen Verdunstung des Äthers wurden weisse Nadeln erhalten ohne jegliche Beimischung von Schwefel. Eine qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von Schwefel. Die Schmelzpunktbestimmung aber zeigte, dass eine neue Verbindung vorliegen musste, ohne jedoch vollkommen rein zu sein. Da überschüssiger Schwefel

sehr schwer zu entfernen ist, war ein geringer Überschuss vom Phosphin zur Synthese genommen, und letzteres war es, welches die Schmelzpunktbestimmung beeinflusste. Da das angewandte Phosphin durch Krystallisation nicht von dem Sulfid getrennt werden konnte, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure behandelt und schwach erwärmt, wodurch das Phosphenyldipiperidid zersetzt wurde und in Lösung ging, während das Sulfid zurückblieb. Alsdann wurde filtriert und der Filterrückstand so lange mit Wasser abgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr stattfand. Nach dem Trocknen der Krystalle über Schwefelsäure wurden dieselben abermals in Äther gelöst, woraus sie als weisse Nadeln sich ausschieden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Schwefelbestimmung:

0,2840 g Substanz ergaben 0,2208 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 10,07 % S.

II. Schwefelbestimmung:

0,2350 g Substanz ergaben 0,1750 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 10,21 % S.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die abgewogene Menge des Sulfids mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 10,38 %.	10,07 %	10,21 %.

Das Sulfid ist sehr beständig, es ist leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 92° C.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid.

Zur Darstellung desselben wurde 1 g Phosphenyldipiperidid mit überschüssigem Jodmethyl (ca. 2 g) versetzt. Das Gemisch erhitzte sich sehr stark, indem das Dipiperidid in Lösung ging, welche nach dem Erkalten zähe und teilweise fest wurde. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Äther behandelt, um das überschüssige Jodmethyl zu entfernen, wobei ein weisses, schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver resultierte. Dasselbe wurde in viel heissem Wasser gelöst, aus dem es nach dem Erkalten wieder auskrystallisierte.

Jodbestimmung:

0,2074 g Substanz ergaben 0,1161 g Jodsilber, entsprechend einem Gehalte von 30,18 % J.

I. Phosphorbestimmung:

0,2609 g Substanz ergaben 0,0733 g MgP_2O_7, entsprechend einem Gehalte von 7,85 % P.

II. Phosphorbestimmung:

0,5909 g Substanz ergaben 0,1580 g MgP_2O_7, entsprechend einem Gehalte von 7,46 % P.

Die Jodbestimmung wurde durch direktes Fällen der heissen, wässerigen mit wenig Salpetersäure versetzten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

Zur Phosphorbestimmung wurde die Substanz mit Kalk im Säurestoffstrom geglüht.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
J = 30,38 %	30,18 %	—
P = 7,41 „	7,85 „	7,46 %.

Das so erhaltene Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid bildet schöne tafelförmige Krystalle, welche äusserst luftbeständig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 167° C. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Ein Versuch, die Verbindung in ätherischer Lösung darzustellen, gelang mir ebenfalls: ich erhielt in beiden Fällen nahezu quantitative Ausbeute.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumchlorid.

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5 . P = (NC_5H_{10})_2. \end{array}$$

2 g Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid wurden in heissem Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe der Lösung mit Silbernitrat keine Jodreaktion mehr hervorrief.

Die Erklärung des Vorganges giebt folgende Gleichung:

$$2\,C_6H_5.\overset{\overset{J}{\diagdown}\quad\overset{CH_3}{\diagup}}{P}:(NC_5H_{10})_2 + 2\,AgOH$$

$$= 2\,C_6H_5.\overset{\overset{OH}{\diagdown}\quad\overset{CH_3}{\diagup}}{P}:(NC_5H_{10})_2 + 2\,AgJ.$$

Das bei der Reaktion gebildete Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd wurden abfiltriert, wobei eine stark alkalische Lösung erhalten wurde, aus der das gebildete Hydroxyd sich nicht krystallinisch abschied. Ein Teil der Lösung wurde darauf mit sehr verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, welche über Ätzkali im Exsikkator getrocknet wurden, um sie von der noch anhaftenden Salzsäure zu befreien.

Die Chlorbestimmung ergab nach nochmaligem Umkrystallisieren auf das Phenyldipiperidinmethylphosphoniumchlorid stimmende Zahlen. Die Chlorbestimmung wurde analog der Jodbestimmung ausgeführt.

Chlorbestimmung:

0,4019 g Substanz ergaben 0,1744 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 10,73 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,87 %	10,73 %.

Das vorliegende Chlorid krystallisiert in kurzen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130° C. liegt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumbromid.

$$C_6H_5 . P(CH_3)(Br) : (NC_5H_{10})_2.$$

Die zweite Hälfte der wie oben angegeben dargestellten Lösung des Phenyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxyds wurde mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Die Lösung wurde alsdann vollständig auf dem Wasserbade eingedampft und über Schwefelsäure im Exsikkator auf bewahrt. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich noch keine Krystalle gebildet, und erst nach mehrtägigem Stehen erhielt ich feine weisse Nadeln, welche wiederum über Ätzkali getrocknet wurden.

Die Brombestimmung, welche analog der Chlorbestimmung ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

I. Brombestimmung:

0,2739 g Substanz ergaben 0,1406 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 21,83 % Br.

II. Brombestimmung:

0,3021 g Substanz ergaben 0,1533 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 21,58 % Br.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 21,56 %	21,83 %	21,58 %.

Es hatte sich also auch hier das dem Chloride entsprechende Bromid gebildet. Dasselbe krystallisiert in feinen weissen Nadeln, welche sehr hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 97° C. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Äther aber unlöslich.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{matrix} CH_3 & Cl \\ \diagdown & \diagup \\ C_6H_5 . P & = (N C_5 H_{19})_2 \end{matrix}\right]_2 Pt Cl_4.$$

Wird zu einer wässerigen Lösung von Phenyldipiperidinmethylphosphoniumchlorid eine wässerige Lösung von Platinchlorid hinzugegeben, so entsteht sofort ein flockiger, hellgelber Niederschlag von Phenyldipiperidinmethylphosphoniumplatinchlorid. Das Doppelsalz war in viel heissem Wasser löslich und krystallisierte aus demselben nach dem Erkalten in gelbroten Täfelchen.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2394 g Substanz ergaben 0,0465 g Pt, entsprechend einem Gehalte von 19,42 % Pt.

Die Bestimmung wurde im Rose'schen Tiegel ausgeführt, indem die Substanz zuerst eine halbe Stunde im Wasserstoffstrom und später so lange im Sauerstoffstrom geglüht wurde, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,61 %	19,42 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 178° C.

Phenyldipiperidinäthylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix} C_2H_5 & J \\ \diagdown & \diagup \\ C_6H_5 . P & : (N C_5 H_{10})_2. \end{matrix}$$

Ein Versuch, obige Verbindung durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphenyldipiperidid in ätherischer Lösung zu erhalten, gelang nicht, da das Jodäthyl zu

wenig energisch einwirkte. Es wurden daher beide Substanzen unverdünnt im Reagensrohr zusammengebracht, wobei jedoch auch nur eine schwache Erwärmung eintrat, indem sich das Phosphin nicht einmal völlig löste. Erst beim vorsichtigen Erwärmen des Gemisches erfolgte klare Lösung und auf Zusatz von Äther resultierte ein weisses krystallinisches Pulver, aus dessen wässeriger Lösung sich feine weisse Nadeln ausschieden.

Jodbestimmung:

0,1813 g Substanz ergaben 0,0990 g AgJ, entsprechend einem Gehalte von 29,50 % J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 29,39 %	29,50 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 174° C.

Die Jodäthylverbindung ist bedeutend leichter löslich in Wasser als die entsprechende Jodmethylverbindung. In Alkohol ist sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther.

Phenyldipiperidinbenzylphosphoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5.CH_2\,Cl \\ \diagdown\!\diagup \\ C_6H_5.P=(N\,C_5\,H_{10})_2 \end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

2 g Phosphenyldipiperidid wurden im Reagensrohre mit circa 4 g Benzylchlorid versetzt; es entstand eine klare Lösung, welche sich nur sehr schwach erwärmte; nachdem dieselbe vorsichtig kurze Zeit gekocht war, wurde nach dem Erkalten Äther hinzugefügt. Anfangs schied sich eine zähe Masse aus, welche durch fortge-

setztes Reiben mit dem Glasstabe und durch erneuten Zusatz von wasserfreiem Äther feinpulvrig wurde. Alsdann wurde filtriert, der sehr hygroskopische Filterrückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft.

Da jedoch aus der Mutterlauge die Benzylchloridverbindung nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so wurde dieselbe in das Platindoppelsalz übergeführt, indem die Mutterlauge mit wenig Wasser verdünnt und Platinchlorid hinzugefügt wurde. Es entstand sofort ein stark voluminöser, hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und in heissem Alkohol gelöst wurde. Man erhielt auf diese Weise schöne gelbe Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Platinbestimmung:

0,2640 g Substanz ergaben 0,0444 g Pt, was einem Gehalte von 16,82 % Pt entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,00 %	16,82 %.

Das Phenyldipiperidinbenzylphosphoniumplatinchlorid krystallisiert in kurzen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 204° C.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenyldipiperidin-N-Phosphin.

2 g Phosphenyldipiperidid wurden im Reagensrohr mit circa 5 g gereinigtem Schwefelkohlenstoff versetzt.

Es entstand eine klare Lösung, welche nach Verlauf einiger Sekunden sich dunkelrot färbte. Diese Rotfärbung ging aber nach kurzer Zeit in gelb über, wobei sich der Inhalt stark erwärmte. Nach dem Erkalten war die Masse zu einem festen Brei erstarrt, welche sich beim Erwärmen im Wasserbade klar löste. In der Reibschale wurde das Reaktionsprodukt wiederholt mit Äther ausgewaschen, um den überschüssigen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, wobei ein schwach gelbgefärbtes amorphes Pulver hinterblieb, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde. Nachdem Schwefel und Phosphor qualitativ nachgewiesen waren, ergab die quantitative Analyse folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,2305 g Substanz ergaben 0,4868 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 28,98 % S.

Stickstoffbestimmung:

0,1318 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 21° C. = 7,8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 6,82 % N.

Verbrennung:

0,1733 g Substanz ergaben 0,3291 g CO_2 und 0,1004 H_2O, entsprechend einem Gehalte von 51,75 % C und 6,40 % H.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6H_5.P\begin{matrix}\diagup S.CS.NC_5H_{10}\\ \diagdown S.CS.NC_5H_{10}.\end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
S = 29,72 %	28,98 %
N = 6,54 „	6,82 „
H = 5,84 „	6,40 „
C = 50,46 „	51,75 „

Vorliegende Verbindung bildet ein weisses, schwach gelbgefärbtes amorphes Pulver, welches leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser ist. Die anfangs geruchlose Verbindung ballt sich nach einiger Zeit zusammen und zeigt dann den Geruch von Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 144° C.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, obige Verbindung krystallinisch zu erhalten, wurde dieselbe in möglichst wenig heissem Benzol gelöst und dieser Lösung so viel wasserfreier Äther hinzugefügt, dass die Verbindung nicht gefällt wurde. Darauf wurde die Lösung in eine Kältemischung gestellt, woraus nach kurzer Zeit schön ausgebildete gelbe Krystalle erhalten wurden, welche auf Thonscherben über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die Schwefelbestimmung ergab 22,60 %. Da die amorphe Verbindung beim Krystallisieren 6 % S verloren hatte, so wurde die krystallinische Verbindung nach demselben Verfahren umkrystallisiert, und so Krystalle mit einem Gehalte von 21,59 % S erhalten. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren blieb die Menge des Schwefels konstant. Ich erhielt dann folgende Werte:

I. Schwefelbestimmung:

0,1822 g angewandter Substanz ergaben 0,2405 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 18,11 % S.

II. Schwefelbestimmung:

0,2149 g Substanz ergaben 0,2814 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 17,95 % S.

Die Analyse führt zu der Formel:

$$C_6H_5P\begin{cases} S.CS.NC_5H_{10} \\ NC_5H_{10}. \end{cases}$$

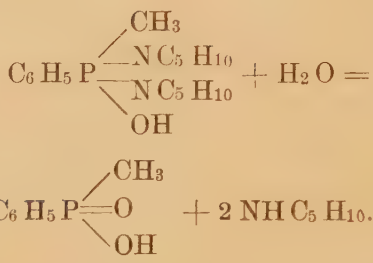
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 18,18 %	18,11 %	17,95 %.

Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln; sie ist ebenfalls leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Alkohol. An der Luft ist dieselbe beständig, bei längerem Aufbewahren sickern die Krystalle zusammen, ohne dabei den Geruch nach Schwefelkohlenstoff anzunehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 137° C.

Verhalten des Phenyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxyd beim Erhitzen.

Bei dem Eindampfen einer wässerigen Phenyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxydlösung trat ein deutlicher Geruch nach Piperidin auf, wodurch die Vermutung nahe gelegt war, dass unter Einwirkung des noch vorhandenen Wassers eine Abspaltung des Piperidins er-

folgt sei, wobei eine Phenylmethylphosphinsäure entstehen konnte:

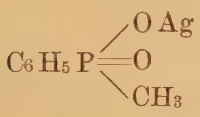


Um dies weiter zu untersuchen, wurde der beim Eindampfen zurückgebliebene, syrupartige Rückstand in wenig Wasser gelöst und in einen kleinen Fraktionskolben gegossen, dessen Öffnung alsdann oben verschlossen wurde. Derselbe wurde 3 Stunden im Ölbade auf 120° C. erhitzt, wobei der Geruch nach Piperidin zunahm, während nur Wasser in die Vorlage überging. Im Kolben hinterblieb ein dunkler, stark alkalischer Syrup, ein Beweis, dass eine vollständige Zersetzung noch nicht vor sich gegangen war. Der Kolbeninhalt wurde alsdann vier Stunden auf 150° C. im Ölbade erhitzt, wobei Piperidin in die Vorlage überging, während der Rückstand jetzt stark sauer reagierte. Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Auf diesem Wege aber gelang es nicht, die Phosphinsäure krystallinisch zu erhalten, da eine syrupartige Masse hinterblieb, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Krystalle ausschieden. Der Rückstand wurde wiederum in möglichst wenig Wasser gelöst und eine konzentrierte Silbernitratlösung hinzugefügt, wobei ein krystallinischer Niederschlag ent-

stand, welcher abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

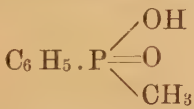
Silberbestimmung:

0,2701 g Substanz ergaben 0,1485 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 41,09 % Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
	
Ag = 41,06 %	41,09 %.

Es hatte sich also in der That das phenylmethylphosphinsaure Silber gebildet, zugleich ein Beweis, dass auch in der Phosphoniumverbindung die Methylgruppe an den Phosphor und nicht, wie auch möglich, an den Stickstoff gebunden war. Das phenylmethylphosphinsaure Silber krystallisiert in schuppenförmigen, silberglänzenden Blättchen, welche sich sehr schwer in Wasser lösen und an der Luft schnell braun werden.

Phenylmethylphosphinsäure.



Um aus obigem Silbersalz die Säure krystallisiert zu erhalten, wurde ersteres in heissem Wasser gelöst und der Lösung so lange eine sehr verdünnte Salzsäure hinzugefügt, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entstand. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade

eingedampft. Aus der konzentrierten Mutterlauge krystallisierte die Phosphinsäure in weissen Nadeln, welche auf Thonscherben über Ätzkali aufbewahrt wurden, um die noch anhaftende Salzsäure möglichst zu entfernen.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren ergab die Analyse folgendes Resultat:

I. Verbrennung:

0,1432 g Substanz ergaben 0,2810 g CO_2 und 0,0775 H_2O, entsprechend einem Gehalte von 53,51 % C und 6 % H.

II. Verbrennung:

0,2140 g Substanz ergaben 0,4215 g CO_2 und 0,1153 H_2O, entsprechend einem Gehalte von 53,69 % C und 5,98 % H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 53,84 %	53,57 %	53,69 %
H = 5,76 „	6,00 „	5,98 „

Die Phenylmethylphosphinsäure krystallisiert in schönen weissen Nadeln, welche luftbeständig sind. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Wasser, unlöslich dagegen in Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 133° C. Eisenchlorid, in eine Lösung der Säure getropft, erzeugt einen gelben Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder löste.

Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin und seine Derivate.

Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin.

$C_6H_5 . P : (N C_9 H_{10})_2$.

Analog der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Piperidin, gelang es mir auch, das Phosphenylditetrahydrochinolin darzustellen, indem ich auf 4 Moleküle Tetrahydrochinolin 1 Molekül Phosphenylchlorid einwirken liess. Zu diesem Zwecke löste ich 16 g Tetrahydrochinolin in ca. 50 ccm wasserfreiem Äther und fügte tropfenweise eine ätherische Lösung von 5,2 g Phosphenylchlorid zu. Das Gemisch wurde darauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene salzsaure Tetrahydrochinolin durch Filtration von der ätherischen Lösung getrennt. Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine dicke, ölige Masse, aus der sich einige Krystalle ausgeschieden hatten, die sich als obige Verbindung erwiesen. Da auf Hinzufügung der ätherischen Lösung von Phosphenylchlorid zum Tetrahydrochinolin nicht die geringste Erwärmung bemerkbar war, so konnte daraus geschlossen werden, dass das Tetrahydrochinolin dem Phosphenylchlorid gegenüber weniger reaktionsfähig war, wie das Piperidin. Um nun eine bessere Ausbeute von Phosphenylditetra-

hydrochinolin zu erzielen, wurde das Phosphenylchlorid dem Tetrahydrochinolin unverdünnt nach und nach zugefügt. Bei jedesmaligem Eintröpfeln fand ein starkes Aufspritzen des Inhaltes statt, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Auf diese Weise entstand eine anfangs dickflüssige Masse, welche nach dem Erkalten fest und wachsartig wurde. Da das Phosphenylditetrahydrochinolin in Äther schwer löslich war, so wurde das Reaktionsprodukt in der Reibschale gepulvert, mit wenig Alkohol behandelt, um das eventuell anhaftende Tetrahydrochinolin oder Phosphenylchlorid zu entfernen und der Rückstand mit einer grösseren Menge Äthers ausgezogen, wobei das salzsaure Tetrahydrochinolin hinterblieb. Aus dieser Lösung schieden sich schon nach teilweiser Verdunstung des Äthers weisse, würfelförmige Krystalle aus.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. Stickstoffbestimmung:

0,2072 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 760 mm und einer Temperatur von 19° C. = 13,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,48 % N.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2400 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 762 mm und einer Temperatur von 22° C. = 16,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,76 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 7,52 %	7,48 %	7,76 %.

Das Phosphenylditetrahydrochinolin oder Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin schmilzt bei 150° C. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Salzsäure. In heisser verdünnter Salzsäure ist es löslich, scheidet sich aber analog dem Dipiperidid nach dem Übersättigen mit Natronlauge nicht wieder aus. Bei dem Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Phosphenylditetrahydrochinolin ging eine analoge Zersetzung vor sich, wie bei der entsprechenden Piperidinverbindung. Es schied sich salzsaures Tetrahydrochinolin aus, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphenylchlorid. In Schwefelkohlenstoff ist die Ditetrahydrochinolinverbindung sehr leicht löslich, ohne aber damit in Reaktion zu treten.

Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphinoxyd.

$$C_6H_5 . \overset{\overset{O}{//}}{P} = (NC_9H_{10})_2.$$

Zur Darstellung desselben wurden 5 g (4 Mol.) Tetrahydrochinolin mit 1,8 g (1 Mol.) Phosphenyloxychlorid versetzt. Auf Zusatz der ersten Tropfen wurde nicht die geringste Reaktion wahrgenommen, denn es trat weder Erwärmung, noch die geringste Ausscheidung von salzsaurem Tetrahydrochinolin ein. Bei weiterem Zusatz von Oxychlorid wurde eine trübe Flüssigkeit erhalten, indem sich das Gemisch nur schwach erwärmte. Um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, wurde die

Masse im Reagensrohr ca. 5 Minuten auf 200° C. erhitzt, wobei man eine braunrote, klare Lösung erhielt, welche beim Erkalten eine zähe Masse bildete. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Wasser behandelt, um das salzsaure Tetrahydrochinolin zu lösen; der Rückstand bildete ein dickes Öl, welches am Boden des Reagensrohres zurückblieb. Auf Hinzufügung von Äther und durch Reiben mit dem Glasstabe wurde der Rückstand zähe und später feinpulverig, so dass er jetzt leicht auf Thonscherben gebracht und getrocknet werden konnte. Die qualitative Untersuchung ergab das Vorhandensein von Phospor und Chlor. Um nun letzteres gänzlich zu entfernen, wurde die vorliegende Substanz so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr zeigte. Nach dem Behandeln mit Äther erhielt man jetzt ein weisses Pulver, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

0,1464 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 772 mm und einer Temperatur von 18° C. = 9,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,37 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,22 %	7,37 %.

Das Phenylditetrahydrochinolinphosphinoxyd krystallisiert in kurzen, weissen Nadeln, welche sehr luftbeständig sind und bei 210° schmelzen. Es ist löslich in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Al-

kohol, unlöslich in Äther und Wasser. In kalter und heisser verdünnter und konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich, aber vollständig beständig.

Phenylditetrahydrochinolinmethyl-phosphoniumjodid.

$$C_6H_5 . P : (N C_9 H_{10})_2 . \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben wurde Phosphenylditetrahydrochinolin im Reagensrohr mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Es entstand eine klare Lösung, ohne dass dabei eine Einwirkung wahrgenommen wurde. Nachdem der Inhalt einige Minuten im Wasserbade erwärmt war, um das überschüssige Jodmethyl möglichst zu entfernen, hinterblieb eine gelbe, dickölige Masse, die durch Schütteln mit wasserfreiem Äther und Reiben mit dem Glasstabe zu einer weissen, schwach gelb gefärbten Masse erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden feine, silberglänzende Nadeln erhalten, welche sehr voluminös waren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Jodbestimmung:

0,1661 g Substanz ergaben 0,0755 g Jodsilber, entsprechend einem Gehalte von 24,56 % J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,70 %	24,56 %.

Der Schmelzpunkt lag bei 136° C.

Trotzdem das Phosphenylditetrahydrochinolinmethylphosphoniumjodid sich bedeutend schwerer in heissem Wasser löste, als die analoge Piperidinverbindung, so krystallisierte es dennoch bedeutend langsamer aus, sodass man erst nach mehrtägigem Stehen der Lösung Krystalle wahrnehmen konnte. Es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Äthyljodidverbindung konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Der Versuch, aus dem Phosphenylditetrahydrochinolinmethylphosphoniumjodid das dem Jodid entsprechende Chlorid darzustellen, hatte keinen Erfolg. Es wurde zu diesem Zwecke das Jodid in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Das Filtrat, welches nur schwach alkalisch reagierte, hinterliess sowohl ohne Zusatz von Salzsäure als auch mit demselben bis zur schwach sauren Reaktion eine dunkle syrupartige Masse, welche jetzt grösstenteils in Wasser unlöslich war.

Man muss hier wohl annehmen, dass sich das gesuchte Chlorid im Anfange gebildet hatte, aber während des Abdampfens der Lösung auf dem Wasserbade zersetzt war. Das Platindoppelsalz des sich in Lösung befindlichen Chlorides darzustellen, gelang ebenfalls nicht.

Einwirkung von Schwefel auf Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin.

Um zu dem Phenylditetrahydrochinolinphosphinsulfid zu gelangen, wurden Phosphenylditetrahydrochinolin und fein pulverisierter Schwefel im molekularen

Verhältnis gemischt und im Ölbade eine Stunde lang auf 150° C. erhitzt. Das Gemisch schmolz zu einer blutroten Flüssigkeit, wobei ein deutlich wahrnehmbarer Geruch von Schwefelwasserstoff auftrat. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand in heissem Alkohol gelöst, aus dessen Lösung eine rote Krystallmasse erhalten wurde. Durch abermaliges Lösen in Alkohol und Kochen mit Tierkohle wurden weisse Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt mit dem des Phosphenylditetrahydrochinolins übereinstimmte. Die qualitative Analyse vorliegender Krystalle hatte das Vorhandensein von Schwefel ergeben; letzterer war bei genauerer Betrachtung mit dem Mikroskope aber nur mechanisch beigemengt. Ein erneuter Versuch, bei dem Phosphenyldipiperidin und Schwefel im Ölbade eine Stunde lang erhitzt wurden, führte ebenfalls zu keinem positiven Resultate. Die Schwefelwasserstoffentwickelung war hierbei eine bedeutend lebhaftere, und die alkoholische Lösung des Rückstandes roch stark nach Chinolin. Nach dem Behandeln mit Tierkohle wurde nur eine sehr geringe Menge von Phosphenylditetrahydrochinolin zurückerhalten, dem aber kein Schwefel mehr beigemengt war: ein Beweis, dass sämtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff während des Erhitzens entwichen war.

Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Chinon.

2 g (1 Mol.) Chinon wurden im Reagensrohre mit 6,6 g (2 Mol.) Phosphenylchlorid zusammengebracht. Das Chinon ging in Lösung, indem eine gelbe Flüssigkeit entstand, welche sich nach Verlauf einiger Minuten unter starkem Erhitzen entfärbte: ein Beweis, dass erst jetzt eine Reaktion eingetreten war. Der Inhalt bildete eine durchsichtige, dickflüssige Masse, welche beim Erkalten gelatinös wurde. Durch mehrfaches Behandeln mit wasserfreiem Petroläther entfernte ich das etwa anhaftende Chinon oder Phosphenylchlorid; der ungelöste Rückstand bildete dann ein schweres krystallinisches Pulver, welches auf Thonscherben gebracht, über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Chlorbestimmung:

0,2785 g Substanz ergaben 0,2030 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 18,02 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2108 g angewandte Substanz ergaben 0,0590 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,81 % P.

Mehrere Phosphorbestimmungen, welche im Schiessrohre mit konzentrierter Salpetersäure oder Brom und Wasser ausgeführt wurden, gaben widersprechende Resultate. Ich wandte daher die Methode von Brügelmann an, indem ich die Verbindung mit Ätzkalk im Sauerstoffstrom glühte und dann die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium fällte.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und alsdann mit Magnesiumgemisch als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_4O_2$	
Cl = 17,97 %	18,02 %.
P = 7,84 „	7,81 „

Dem gefundenen Chlor- und Phosphorgehalt entsprechend war also eine Verbindung von einem Molekül Phosphenylchlorid mit zwei Molekülen Chinon entstanden.

Das erhaltene Krystallpulver ist sehr hygroskopisch, so dass ich von einer Schmelzpunkt-Bestimmung Abstand nehmen musste. Es hielt sich im Exsikkator weder über Schwefelsäure noch über Chlorcalcium, und selbst über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, flossen die Krystalle schon nach einigen Tagen zu einer bräunlichen Masse in einander. Zahlreiche Versuche, es zu lösen, blieben erfolglos.

In Wasser war die Verbindung ebenfalls unlöslich; beim Kochen mit Wasser zersetzte sie sich und schied ein Öl ab, während in der wässerigen Lösung Chlor in grösserer Menge nachzuweisen war.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, sage ich für die mir dabei gütigst gewährte Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank.